

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-011264

(43)Date of publication of application : 16.01.2001

(51)Int.Cl.

C08L 23/26
B65H 5/06
C08J 5/00
C08K 3/00
C08K 3/04
C08K 5/00
C08L 83/05
C08L 91/00
G03G 15/02
G03G 15/08
G03G 15/16
G03G 15/20
G03G 21/10
H01B 1/24

(21)Application number : 11-182686

(71)Applicant : KANEGAFUCHI CHEM IND CO
LTD

(22)Date of filing : 29.06.1999

(72)Inventor : MANABE TAKAO
SAKAGUCHI MASAFUMI

(54) ELECTRICALLY CONDUCTIVE COMPOSITION AND ELECTRICALLY CONDUCTIVE ROLLER PRODUCED THEREFROM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an electrically conductive composition and a low hardness, electrically conductive roller produced from the composition.

SOLUTION: This electrically conductive composition comprises (A) a polyisobutylene polymer having at least one alkenyl group capable of undergoing hydrosilylation reaction in the molecule, (B) a compound having at least two hydrosilyl groups in the molecule, (C) an electrical conductivity-imparting material, (D) a hydrosilylating catalyst and (E) a plasticizer. The alkenyl group capable of undergoing hydrosilylation reaction in the polymer of the component A is preferably present at the end of the polymer.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.2003

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 14.12.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2001-11264
(P2001-11264A)

(43) 公開日 平成13年1月16日 (2001.1.16)

| (51) Int.Cl. ⁷ | 識別記号 | F I | テームコード (参考) |
|--------------------------------------|-------|---------------|-----------------|
| C 0 8 L 23/26 | | C 0 8 L 23/26 | 2 H 0 0 3 |
| B 6 5 H 5/06 | | B 6 5 H 5/06 | C 2 H 0 3 2 |
| C 0 8 J 5/00 | C E S | C 0 8 J 5/00 | C E S 2 H 0 3 3 |
| | C F H | | C F H 2 H 0 3 4 |
| C 0 8 K 3/00 | | C 0 8 K 3/00 | 2 H 0 7 7 |
| 審査請求 未請求 請求項の数13 O L (全 12 頁) 最終頁に続く | | | |

(21) 出願番号 特願平11-182686

(22) 出願日 平成11年6月29日 (1999.6.29)

(71) 出願人 000000941

鐘淵化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 眞鍋 貴雄

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘
淵化学工業株式会社機能性材料RDセンタ
ー神戸研究所内

(72) 発明者 坂口 雅史

兵庫県神戸市兵庫区吉田町1-2-80 鐘
淵化学工業株式会社機能性材料RDセンタ
ー神戸研究所内

(74) 代理人 100078282

弁理士 山本 秀策

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 導電性組成物およびそれから得られる導電性ローラー

(57) 【要約】

【課題】 低硬度の導電性ローラーを提供すること。

【解決手段】 (A) 分子中に少なくとも1個のヒドロ
シリル化反応可能なアルケニル基を有するポリイソプ
レン系ポリマー; (B) 分子中に少なくとも2個のヒド
ロシリル基を有する化合物; (C) 導電性付与物質;
(D) ヒドロシリル化触媒; および (E) 可塑剤を含む
導電性組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記の成分(A)～(E)を含む導電性組成物：

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するポリイソブチレン系ポリマー；

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物；

(C) 導電性付与物質；

(D) ヒドロシリル化触媒；および

(E) 可塑剤。

【請求項2】 前記(A)成分のポリマー中のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が、該ポリマーの末端に存在する、請求項1に記載の組成物。

【請求項3】 前記(A)成分のポリマー中の、イソブチレン由来の繰返し単位の総量が50重量%以上である、請求項1または2に記載の導電性組成物。

【請求項4】 前記(B)成分の化合物が、平均して1分子中に2個以上のヒドロシリル基を含有するポリオルガノハイドロジェンシロキサンである、請求項1～3の

いずれか1項に記載の導電性組成物。

【請求項5】 前記(B)成分の化合物中のケイ素原子結合水素原子の量が、前記(A)成分の化合物の量に対して0.8～5当量である、請求項1～4のいずれか1項に記載の導電性組成物。

【請求項6】 前記(E)成分の可塑剤が、飽和炭化水素系プロセスオイルである、請求項1～5のいずれか1項に記載の導電性組成物。

【請求項7】 前記(C)成分がカーボンブラックである、請求項1～6のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項8】 前記導電性組成物を硬化させて得られる硬化物の硬度(JIS A)が25°以下となる、請求項1～7のいずれか1項に記載の組成物。

【請求項9】 請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物を硬化させて得られる導電性ゴムローラー。

【請求項10】 ローラー抵抗が $10^7 \sim 10^{11} \Omega$ である、請求項9に記載の導電性ゴムローラー。

【請求項11】 ローラー抵抗が $10^3 \sim 10^9 \Omega$ である、請求項9に記載の導電性ゴムローラー。

【請求項12】 ローラー抵抗が $10^3 \sim 10^{10} \Omega$ である、請求項9に記載の導電性ゴムローラー。

【請求項13】 請求項1～8のいずれか1項に記載の組成物を硬化させる工程を包含する、導電性ゴムローラーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、導電性組成物およびその導電性組成物から作製される導電性ゴムローラーに関する。具体的には、本発明の導電性組成物は、分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケ

ニル基を有するポリイソブチレン系ポリマー、分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物、ヒドロシリル化触媒、可塑剤、および導電性付与物質を含む付加型硬化性の導電性組成物およびそれから得られる低硬度の導電性ゴムローラーに関する。

【0002】

【従来の技術】導電性組成物の1つの用途として電子写真機またはプリンターが有する、例えば用紙給送用などの各種ローラーが挙げられる。これらのローラーの弾性体部分に用いられる材料としては、EPDM、ウレタン、NBR、およびシリコンなどが多く用いられている。

【0003】また、飽和炭化水素系ポリマーあるいはポリオキシアルキレン系ポリマーを用いた導電性組成物は、公知であり、例えば、特開平8-262866号公報に開示されている。しかし、このような導電性材料は、硬度が必ずしも十分に低くはなく、さらに低硬度のゴムローラーが望まれていた。

【0004】しかし、例えば、電子写真機用ローラーなどの用途においては、上記の材料が通常有しない低硬度であることが物性として必要とされる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、特に電子写真機等の有する感光体の汚染による印刷像への影響のない低硬度の導電性ゴムローラーおよびそのための導電性材料を提供することを目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するポリイソブチレン系ポリマーと、ヒドロシリル基を有する硬化剤、ヒドロシリル化触媒および導電性付与物質を含む硬化性材料に、可塑剤を添加することにより、低硬度のゴムローラーのための導電性組成物が得られることを見出し、本発明を完成した。

【0007】本発明の導電性組成物は、下記の成分

(A)～(E)を含む：

(A) 分子中に少なくとも1個のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を有するポリイソブチレン系ポリマー；

(B) 分子中に少なくとも2個のヒドロシリル基を有する化合物；

(C) 導電性付与物質；

(D) ヒドロシリル化触媒；および

(E) 可塑剤。

【0008】1つの実施態様では、前記(A)成分のポリマー中のヒドロシリル化反応可能なアルケニル基が、該ポリマーの末端に存在する。

【0009】1つの実施態様では、前記(A)成分のポリマー中の、イソブチレン由来の繰返し単位の総量が50重量%以上である。

【0010】1つの実施態様では、前記(B)成分の化合物が、平均して1分子中に2個以上のヒドロシル基を含有するポリオルガノヒドロジェンシロキサンである。

【0011】1つの実施態様では、前記(B)成分の化合物中のケイ素原子結合水素原子の量が、前記(A)成分の化合物の量に対して0.8~5当量である。

【0012】1つの実施態様では、前記(E)成分の可塑剤が、飽和炭化水素系プロセスオイルである。

【0013】1つの実施態様では、前記(C)成分がカーボンブラックである。

【0014】1つの実施態様では、前記導電性組成物を硬化させて得られる硬化物の硬度(JIS A)が25°以下となる。

【0015】本発明の別の局面においては、上記のいずれかの組成物を硬化させて得られる導電性ゴムローラーが提供される。

【0016】1つの実施態様では、そのローラー抵抗が $10^7 \sim 10^{11} \Omega$ である。

【0017】1つの実施態様では、そのローラー抵抗が $10^3 \sim 10^9 \Omega$ である。

【0018】1つの実施態様では、そのローラー抵抗が $10^5 \sim 10^{10} \Omega$ である。

【0019】本発明のまた別の局面においては、上記のいずれかの組成物を硬化させる工程を包含する、導電性ゴムローラーの製造方法が提供される。

【0020】

【発明の実施の形態】本発明の組成物に用いる(A)成分は、分子中に少なくともヒドロシル化反応可能な1個のアルケニル基を有するポリイソブチレン系ポリマーである。ここでポリイソブチレン系ポリマーとは、ポリマーの骨格をなすモノマー単位が主としてイソブチレン単位からなるものを意味する。

【0021】ポリイソブチレン系ポリマーは、イソブチレンを主原料として重合することにより、公知の方法により製造することができる。例えば、特開平8-134220または特開平9-71611に記載された方法により製造することができる。

【0022】具体的には、ポリイソブチレン系ポリマーは、イソブチレンを単独で重合させて、もしくは共重合性モノマーとともに共重合させて得ることができる。またはイソブチレンとジエン系化合物とを共重合させた後に、水素を添加する方法、などの方法によっても、得ることができる。

【0023】ポリイソブチレン系ポリマーの数平均分子量(GPC法、ポリスチレン換算)は、500~10000程度が好ましく、数平均分子量1000~4000程度の液状物が、流動性、および取り扱いやすさ等の観点から特に好ましい。

【0024】ポリイソブチレン系ポリマーは、モノマー

単位のすべてがイソブチレン単位から形成されていてもよく、イソブチレンと共重合性を有するモノマーを共重合させたポリマーであってもよい。このような共重合性モノマーを含有する場合、その含有量は、ポリイソブチレン系ポリマー中の、好ましくは50重量%以下、より好ましくは30重量%以下、特に好ましくは20重量%以下である。

【0025】イソブチレンと共重合性を有するモノマーとしては、例えば、炭素数4~12のオレフィン、ビニルエーテル、芳香族ビニル化合物、ビニルシラン類、アリルシラン類等が挙げられる。

【0026】イソブチレンと共重合性を有するモノマーの具体例としては、例えば1-ブテン、2-ブテン、2-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ブテン、ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、ヘキセン、ビニルシクロヘキサン、メチルビニルエーテル、エチルビニルエーテル、イソブチルビニルエーテル、スチレン、 α -メチルスチレン、ジメチルスチレン、p-t-ブトキシスチレン、p-ヘキセニルオキシスチレン、p-アリロキシスチレン、p-ヒドロキシスチレン、 β -ピネン、インデン、ビニルジメチルメトキシシラン、ビニルトリメチルシラン、ジビニルジメトキシシラン、ジビニルジメチルシラン、1,3-ジビニル-1,1,3,3-テトラメチルジシロキサン、トリビニルメチルシラン、テトラビニルシラン、アリルジメチルメトキシシラン、アリルトリメチルシラン、ジアリルジメトキシシラン、ジアリルジメチルシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 γ -メタクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン等が挙げられる。

【0027】ポリイソブチレン系ポリマーには、本発明の目的が達成される範囲で、例えば、ブタジエン、イソブレン、1,13-テトラデカジエン、1,9-デカジエン、1,7-オクタジエン、1,5-ヘキサジエンのようなポリエン化合物などの、重合後に2重結合が残存するモノマー単位を少量、好ましくはポリマー中の10重量%以下の範囲で含有させてもよい。

【0028】(A)成分のポリマーは、ヒドロシル化反応可能なアルケニル基を含有する。アルケニル基がポリマーに結合する位置は、ポリマーの側鎖でもよく、末端でもよい。好ましくは、ポリマーの末端に導入される。アルケニル基が化合物の末端にある場合、最終的に形成される硬化物の有効網目鎖量が多くなって架橋密度が高くなり、高強度のゴム状硬化物が得られやすくなるなどの利点がある。

【0029】本明細書中において、「ヒドロシル化反応」とは、ヒドロシル化合物が、アルケニル基を有する化合物の炭素原子と炭素原子との間の二重結合に付加する反応をいう。

【0030】ヒドロシル化反応可能なアルケニル基は、ヒドロシル化反応に対して活性のある炭素-炭素

2重結合を含む基であれば特に限定されない。このようなアルケニル基の例としては、ビニル基、アリル基、メチルビニル基、プロペニル基、ブテニル基、ペンテニル基、ヘキセニル基等の脂肪族不飽和炭化水素基、シクロプロペニル基、シクロブテニル基、シクロペンテニル基、シクロヘキセニル基等の環式不飽和炭化水素基、メタクリル基等が挙げられる。(A)成分は、1分子中にアルケニル基を1~10個有していることが望ましい。

【0031】但し、ヒドロシリル化反応可能なアルケニル基を除いて、これらのポリマーの骨格がエチレン性不飽和結合を実質的に含有しない飽和炭化水素から構成されることが、耐湿性、耐候性、耐熱性の観点から、特に好ましい。

【0032】本発明の導電性組成物の特徴は、硬化物の硬度を低く設定しやすいことである。この特徴を発揮しやすくするためには、アルケニル基は分子末端に2個以上存在することが好ましい。

【0033】アルケニル基の数は、ローラーの所望の性能に依存して適宜選択される。アルケニル基の数が多すぎると硬化物が剛直になりやすく、良好なゴム弾性が得られにくくなる。アルケニル基の数が少なすぎると、導電性組成物が十分に硬化しにくくなる。

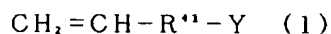
【0034】(A)成分のポリマーを調製するにあたって、アルケニル基を導入する方法としては、大別して、ポリマーの重合後にアルケニル基を導入する方法、および重合中に導入する方法がある。

【0035】まず、ポリマーの重合後にアルケニル基を導入する方法について説明する。

【0036】重合後にアルケニル基を導入する方法としては、例えば、末端もしくは側鎖に水酸基を有するポリマーを用い、このポリマーの水酸基を、 $-ONa$ または $-OK$ などの基に転化してアルコキシドを得た後、有機ハロゲン化合物を反応させる方法がある。

【0037】ポリマーの水酸基をオキシメタル基にする方法としては、ポリマーを、 Na 、 K などのアルカリ金属、 NaH などの金属水素化物、 $NaOCH_3$ などの金属アルコキシド、または苛性ソーダもしくは苛性カリなどの苛性アルカリと反応させる方法などが挙げられる。

【0038】ポリマーのアルコキシドに反応させる有機ハロゲン化合物は、例えば、以下の一般式(1)で示される：

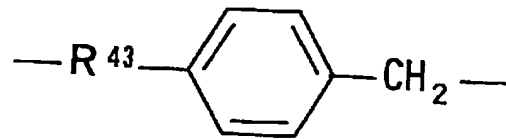


ここで、 Y は、塩素原子、ヨウ素原子などのハロゲン原子であり、 R^{41} は、 $-R^{42}-$ 、 $-R^{42}-O-C(=O)-$ または $-R^{42}-C(=O)-$ で示される2価の有機基であり、ここで R^{42} は、炭素数1~20の2価の炭化水素基である。 R^{42} は、好ましくはアルキレン基、シクロアルキレン基、アリーレン基、アラルキレン基である。

【0039】好ましくは R^{41} は、メチレン基または

【0040】

【化1】



【0041】(R^{41} は炭素数1~10の炭化水素基である)から選ばれる。

【0042】前記一般式(1)で示される有機ハロゲン化合物の具体例としては、例えばアリルクロライド、アリルブロマイド、ビニル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)ベンゼン、アリル(ブロモメチル)ベンゼン、アリル(クロロメチル)エーテル、アリル(クロロメトキシ)ベンゼン、1-ヘキセニル(クロロメトキシ)ベンゼン、およびアリルオキシ(クロロメチル)ベンゼンなどが挙げられるが、それらに限定されない。これらのうちでは安価であること、および反応の容易性のために、アリルクロライドが好ましい。

【0043】このような方法により、出発原料として使用したヒドロキシ基を含有するポリマーとはほぼ同じ分子量をもつアルケニル基含有ポリマーが得られる。

【0044】他方、より高分子量のポリマーを得たい場合には、一般式(1)の有機ハロゲン化合物を反応させる前に、塩化メチレン、ビス(クロロメチル)ベンゼン、またはビス(クロロメチル)エーテルなどの、1分子中にハロゲン原子を2個以上含む多価有機ハロゲン化合物と反応させて分子量を増大させることができる。このように分子量を増大させた後に一般式(1)で示される有機ハロゲン化合物と反応させれば、より高分子量でかつアルケニル基を有するポリマー(例えば、水添ポリブタジエン系ポリマー)を得ることができる。

【0045】1つの実施態様では、(A)成分の化合物は、ポリイソブチレン系ポリマーである。ポリイソブチレン系ポリマーの調製方法としては、例えば、共有結合性C1基を有するポリイソブチレン系ポリマーにアルケニル基を導入する方法が挙げられる。共有結合性C1基を有するポリイソブチレン系ポリマーにアルケニル基を導入する方法に特に制限はないが、例えば、アルケニルフェニルエーテル類とポリマーのC1基との間でフリーデルクラフツ反応を行う方法、アリルトリメチルシラン等とポリマーのC1基とをルイス酸存在下で置換反応させる方法、および種々のフェノール類とポリマーのC1基とのフリーデルクラフツ反応を行い水酸基を導入した後にさらに前記のアルケニル基導入方法を行う方法などが挙げられる。

【0046】次に、ポリマーの重合中にアルケニル基を導入する方法について説明する。

【0047】ポリマーの重合中にアルケニル基を導入する方法としては、例えば、開始剤、連鎖移動剤、触媒の存在下で、イソブチレンを含むカチオン重合性モノマー

をカチオン重合させる反応系にアリルトリメチルシランを添加して、アリル末端を有するポリイソブチレン系ポリマーを製造する方法がある。

【0048】ここで、例えば、開始剤兼連鎖移動剤としては、ハロゲン原子および芳香環炭素に結合している炭素原子を有する化合物または第3級炭素原子に結合しているハロゲン原子を有する化合物を使用することができる。触媒としてはルイス酸を使用することができる。

【0049】同様に、1, 9-デカジエンのような非共役ジエン類もしくはp-ヘキセニルオキシシチレンのようなアルケニルオキシシチレン類を重合反応系に添加する方法も可能である。

【0050】ここで、カチオン重合触媒として用いられ得るルイス酸としては、一般式 MX'_n (Mは金属原子、X'はハロゲン原子)で表される化合物(例えば、 BCl_3 、 Et_2AlCl 、 $EtAlCl_2$ 、 $AlCl_3$ 、 $SnCl_4$ 、 $TiCl_4$ 、 VCl_3 、 $FeCl_3$ 、および BF_3 など)が挙げられるが、これらに限定されない。これらのルイス酸のうち、 BCl_3 、 $SnCl_4$ 、 BF_3 などが好ましく、更に好ましくは、 $TiCl_4$ である。ルイス酸の使用量は開始剤兼連鎖移動剤のモル数に対し0.1~10倍が好ましく、更に好ましくは2~5倍で*

*ある。

【0051】次に、本発明の組成物に用いる(B)成分について説明する。

【0052】(B)成分のヒドロシリル基を有する化合物としては、分子内に2個以上のヒドロシリル基を含有する任意の化合物が使用可能である。

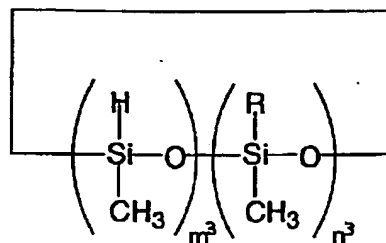
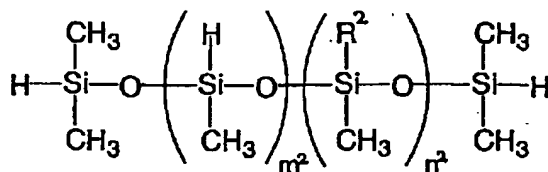
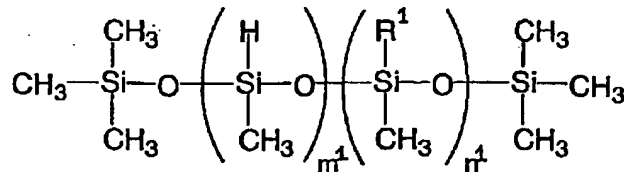
【0053】本明細書中において、「ヒドロシリル基」とは、一般式： $H_nR_{(3-n)}Si-$ で表される(ただしRは任意の一価の基である)シリル基であって、当該シリル基のケイ素原子に結合した水素原子を有する基をいう。本明細書中においては、便宜上、同一ケイ素原子(Si)に水素原子(H)が2個結合している場合は、ヒドロシリル基2個と計算する。

【0054】(B)成分の化合物の好ましい例としては、ポリオルガノハイドロジェンシロキサンが挙げられる。ポリオルガノハイドロジェンシロキサンとは、ケイ素原子上に炭化水素基あるいは水素原子を有するシロキサン化合物をいう。シロキサン化合物は、例えば、鎖状もしくは環状であり得、具体的には例えば、以下の式で

示される：

【0055】

【化2】



【0056】(ここで、 $2 < m^1$ であり、 $0 \leq n^1$ であり、 $2 \leq m^1 + n^1 \leq 50$ であり、 R^1 は、炭素数2~20の炭化水素であり、また R^1 は、必要に応じて1個以

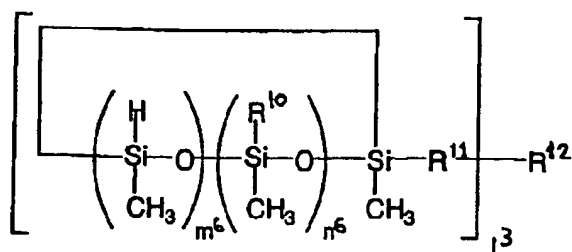
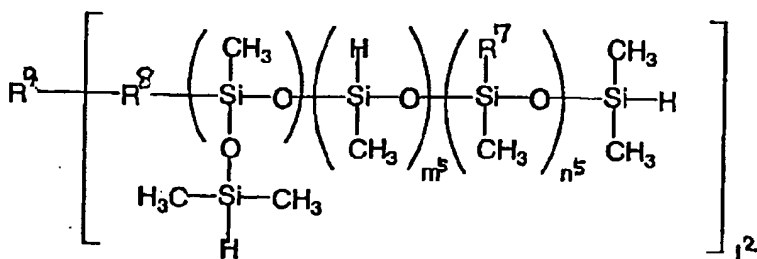
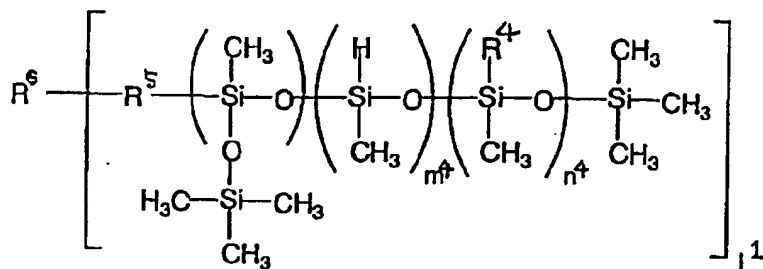
上のフェニル基で置換され得る。また、 $0 < m^2$ であり、 $0 \leq n^2$ であり、 $0 \leq m^2 + n^2 \leq 50$ であり、 R^2 は、炭素数2~20の炭化水素であり、また R^2 は、必

要に応じて1個以上のフェニル基で置換され得る。また、 $2 < m^3 \leq 19$ であり、 $0 \leq n^3 < 18$ であり、 $3 \leq m^3 + n^3 \leq 20$ であり、 R^3 は、炭素数2～20の炭化水素であり、また R^3 は、必要に応じて1個以上のフェニル基で置換され得る。)あるいはシロキサン化合物 *

*は、シロキサンのユニットを2個以上有してもよく、具体的には例えば、以下の式で示される：

【0057】

【化3】



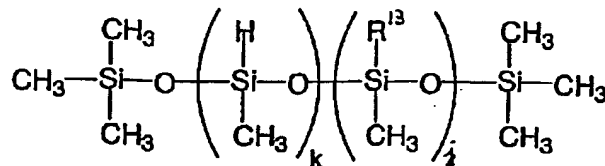
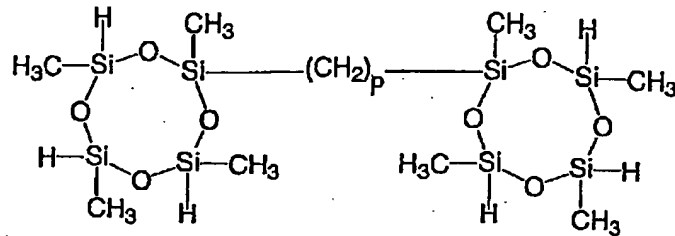
【0058】(ここで、 $1 \leq m^4$ であり、 $0 \leq n^4$ であり、 $1 \leq m^4 + n^4 \leq 50$ であり、 R^4 は、炭素数2～20の炭化水素であり、また R^4 は、必要に応じて1個以上のフェニル基で置換され得る。 $2 \leq 1^4$ であり、 R^4 は、2価の有機基であるか、または R^4 は存在しなくてもよい。 R^5 は2～4価の有機基である。また、 $0 \leq m^5$ であり、 $0 \leq n^5$ であり、 $0 \leq m^5 + n^5 \leq 50$ であり、 R^5 は、炭素数2～20の炭化水素であり、また R^5 は、必要に応じて1個以上のフェニル基で置換され得る。 $2 \leq 1^5$ であり、 R^5 は、2価の有機基であるか、または R^5 は存在しなくてもよい。 R^5 は2～4価の有機基であ

る。また、 $1 \leq m^6$ であり、 $0 \leq n^6$ であり、 $3 \leq m^6 + n^6 \leq 50$ であり、 R^{10} は、炭素数2～20の炭化水素であり、また R^{10} は、必要に応じて1個以上のフェニル基で置換され得る。 $2 \leq 1^6$ であり、 R^{11} は、2価の有機基であるか、または R^{11} は存在しなくてもよい。 R^{12} は2～4価の有機基である。)

(B)成分は、(A)成分、(C)成分、(D)成分、または(E)成分との相溶性、あるいは系中における分散安定性がよいものが好ましい。特に系全体の粘度が低い場合には、(B)成分の上記各成分との相溶性が低いと、相分離が起りやすく、硬化不良を引き起こしやす

い。このために、相分離を防ぐために、分散助剤として、微粉末シリカ等の粒径の小さいフィラーを配合してもよい。

【0059】(A)成分、(C)成分、(D)成分、または(E)成分との相溶性、あるいは分散安定性が比較*



【0061】(ここで、pは、6～12である。また、 $2 < k < 10$ であり、 $0 < j < 5$ であり、 R^{13} は、炭素数8以上の炭化水素基である)

(B)成分の使用量は、(A)成分中のアルケニル基の総モル数に対して、(B)成分のケイ素原子結合水素原子の総モル数が0.8～5.0当量となるように使用することが好ましい。上記(A)成分のアルケニル基総量に対して(B)成分のケイ素原子結合水素原子が少なすぎる場合、架橋が不十分になりやすい。また、多すぎる場合には、硬化後にケイ素原子結合水素原子が残存しやすく、その水素原子の影響により物性が大きく変化しやすい。特にこの影響を抑制したい場合には、(B)成分の量を1.0～2.0当量とすることが好ましい。

【0062】(C)成分は、本発明の組成物または本発明の組成物から得られる硬化物に導電性を付与する成分である。(C)成分の導電性付与物質としては、カーボンブラックまたは金属酸化物、金属微粉末、第4級アンモニウム塩、カルボン酸基、スルホン酸基、硫酸エステル基、リン酸エステル基などを有する有機化合物もしくはポリマー、エーテルエステルイミド、もしくはエーテルイミドポリマー、エチレンオキサイドーエビハロヒドリンコポリマー、メトキシポリエチレングリコールアクリレートなどで代表される導電性ユニットを有する化合物、または高分子化合物の帯電防止剤などの化合物などが挙げられる。

【0063】上記カーボンブラックの例としては、ファーネスブラック、アセチレンブラック、ランプブラック、チャンネルブラック、サーマルブラック、オイルブ

* 的良好な(B)成分としては、具体的には例えば、以下の化合物が挙げられる。

【0060】

【化4】

ラックなどが挙げられる。これらカーボンブラックの種類、粒径等に制限はない。

【0064】ここで、導電性付与物質の種類および添加量によっては、ヒドロシリル化反応を阻害する場合があるため、ヒドロシリル化反応に対する影響が少ない導電性付与物質を用いることが好ましい。

【0065】(C)成分の添加量は、得られる成形品に必要なとされる伝導性に応じて、任意に選択することができる。好ましくは、(A)成分のポリマー100重量部に対し0.1～200重量部であり、1～100重量部がより好ましい。添加量が少なすぎると、得られる導電性材料の導電性にバラツキが出やすくなる。他方、添加量が多くなりすぎると組成物の流動性が低下しやすく、加工性が低下しやすい。

【0066】1つの実施態様においては、得られる硬化物における導電性の体積抵抗率の範囲が $10^5 \Omega \text{cm} \sim 10^{13} \Omega \text{cm}$ となるように添加される。

【0067】好ましい実施態様においては、得られるローラー抵抗の範囲が $10^7 \sim 10^{11} \Omega$ となるように添加される。

【0068】別の好ましい実施態様においては、得られるローラー抵抗の範囲が $10^3 \sim 10^9 \Omega$ となるように添加される。

【0069】さらに別の好ましい実施態様においては、得られるローラー抵抗の範囲が $10^3 \sim 10^{10} \Omega$ となるように添加される。

【0070】(D)成分のヒドロシリル化触媒としては、特に制限はなく、任意のヒドロシリル化触媒が使用

できる。具体的に例示すれば、塩化白金酸、白金の単体、アルミナ、シリカ、またはカーボンブラック等の担体に固体白金を担持させた触媒；白金-ビニルシロキサン錯体〔例えば、 $\text{Pt}_n(\text{ViMe}_2\text{SiOSiMe}_2\text{Vi})_n$ 、 $\text{Pt}\{(\text{MeViSiO})_m\}_n$ 〕；白金-ホスフィン錯体〔例えば、 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Pt}(\text{PBu}_3)_4$ 〕；白金-ホスファイト錯体〔例えば、 $\text{Pt}\{\text{P}(\text{OPh})_3\}_n$ 、 $\text{Pt}\{\text{P}(\text{OBu})_3\}_n$ 〕（式中、Meはメチル基を表し、Buはブチル基を表し、Viはビニル基を表し、Phはフェニル基を表し、n、mは整数を表す）、 $\text{Pt}(\text{acac})_3$ 、Ashbyらの米国特許第3159601および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにLamoreauxらの米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。

【0071】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 、 RhCl_3 、 $\text{Rh}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 RuCl_3 、 IrCl_3 、 FeCl_3 、 AlCl_3 、 $\text{PdCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 、 NiCl_2 、 TiCl_4 等が挙げられる。これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用しても構わない。触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体、 $\text{Pt}(\text{acac})_3$ 等が好ましい。

【0072】(D)成分の触媒の量は、特に制限されないが、(A)成分中のアルケニル基1molに対して $10^{-1} \sim 10^{-8} \text{mol}$ の範囲が好ましい。好ましくは、 $10^{-2} \sim 10^{-6} \text{mol}$ の範囲である。また、ヒドロシリル化触媒は、一般に高価で腐食性であり、また、水素ガスを大量に発生して硬化物が発泡してしまう場合があるので多すぎない方がよい。

【0073】(E)成分の可塑剤は、得られる導電性硬化物を低硬度化するための成分である。この(E)成分としては、前記目的を達することができれば、特に限定はないが、1) (A)成分との相溶性が良好であること、2) 硬化条件下において揮発分が少ないことが好ましい。すなわち(E)成分の可塑剤としては、極性の低い炭化水素系化合物が好ましい。例えば、炭化水素または炭化水素の置換体が挙げられる。可塑剤は、炭素数6以上の化合物であることが好ましく、炭素数8以上の化合物がさらに好ましい。(E)成分の具体例としては、分子量350～1000の飽和炭化水素系プロセスオイルなどが挙げられるが、これらに限定されない。(E)成分の配合量は、(A)成分100重量部に対して1～200重量部以下、好ましくは5～150重量部以下、さらに好ましくは10～100重量部以下で用いることが好ましい。配合量が200重量部を越えるとブリード等の問題を生じやすくなり、1重量部より少ないと十分に硬度を下げるできない。

【0074】本発明の組成物には、保存安定性を改良する目的で、保存安定性改良剤を使用することができる。

この保存安定性改良剤としては、例えば、(B)成分のヒドロシリル基を含有する化合物に対する保存安定剤として知られている通常の安定剤が使用可能であり、特に限定されない。具体的には、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機硫黄化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化物等を好適に用いることができる。さらに具体的には、2-ベンゾチアゾリルサルファイド、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルアセチレンダイカルボキシレート、ジエチルアセチレンダイカルボキシレート、BHT、ブチルヒドロキシアニソール、ビタミンE、2-(4-モルフォジニルジチオ)ベンゾチアゾール、3-メチル-1-ブテン-3-オール、アセチレン性不飽和基含有オルガノシロキサン、アセチレンアルコール、3-メチル-1-ブチル-3-オール、ジアリルフマレート、ジアリルマレエート、ジエチルフマレート、ジエチルマレエート、ジメチルマレエート、2-ペンテンニトリル、2,3-ジクロロプロベン等が挙げられるが、これらに限定されない。

【0075】本発明の導電性組成物においては、上述した成分(A)～(E)のみの配合により、良好な硬度の硬化物を容易に得ることができる。しかし、必要に応じて、硬化物の硬度をさらに調整する目的で軟化剤を添加してもよい。軟化剤の使用量は(A)成分100重量部に対して、150重量部以下が好ましい。それ以上の添加量になると、ブリード等の問題が生じやすい。

【0076】次に、硬化物の硬度について説明する。

【0077】硬化物の硬度は、JIS K6301に準拠して測定する。具体的には、本発明の組成物をヒドロシリル化して得られた硬化物について、測定機としてA型硬度試験機を用いて測定する。

【0078】本発明の組成物を硬化させて得られる硬化物の硬度は、1つの実施態様において、25°以下である。硬化物の硬度は、本発明の導電性組成物の配合を調節することにより、容易に調整され得る。

【0079】本発明の導電性組成物には、上述した必要に応じて、各種支持体（金属芯、プラスチックフィルム、金属ホイル、紙など）に対する接着性を向上させるための接着付与剤または粘着付与樹脂を添加することができる。接着付与剤の例としては、各種シランカップリング剤またはエポキシ樹脂等が挙げられる。特にエポキシ基、メタクリロイル基、ビニル基等の官能基を有するシランカップリング剤は、硬化性に及ぼす影響も小さく、接着性の発現にも効果が大きく使いやすい。ただし、使用できるシランカップリング剤はこれらに限定されない。また、シランカップリング剤またはエポキシ樹脂と併用してこれらの反応触媒を添加してもよい。これらの使用にあたっては、ヒドロシリル化反応に対する影響を考慮しなければならない。

【0080】また、粘着付与樹脂には特に限定はなく、通常、粘着付与剤として使用される任意の樹脂を使用で

きる。具体例としては、フェノール樹脂、変性フェノール樹脂、シクロペンタジエン-フェノール樹脂、キシレン樹脂、クマロン樹脂、石油樹脂、テルペン樹脂、テルペンフェノール樹脂、ロジンエステル樹脂などが挙げられる。これらの中では、テルペン系樹脂、石油樹脂が特に相溶性がよく、粘着特性が良好であるので好ましい。

【0081】本発明の導電性組成物には、各種充填剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、顔料、界面活性剤、溶剤、シリコン化合物などを、目的とする成形品の性能の必要に応じて適宜添加してもよい。前記充填剤の具体例としては、シリカ微粉末、炭酸カルシウム、クレー、タルク、酸化チタン、亜鉛華、ケイソウ土、硫酸バリウムなどが挙げられる。これらの充填剤の中では、特にシリカ微粉末、とりわけ粒子径が50～70nm（BET比表面積が50～380m²/g）程度の微粉末シリカが好ましく、その中でも表面处理を施した疎水性シリカが、強度を好ましい方向に改善する働きが大きいので特に好ましい。

【0082】本発明の組成物は、例えば、貴金属触媒を用いたアルケニル基に対するSi-H基の付加反応によって硬化する。従って、硬化速度が非常に速く、ライン生産を行う上で好都合である。

【0083】本発明の組成物は、従来公知の方法により成形および熱硬化されて、導電性の成形品を形成する。例えば、本発明の組成物を、例えばローラーなどの所望の形状の成形空間を有する型に注入した後、加熱することにより、所望の形状の導電性の成形品が得られる。

【0084】具体的には例えば、液状射出成形、押し出し成形、プレス成形等により成形できるが、組成物が液状である点および生産性の点から、液状射出成形が好ましい。

【0085】本発明の組成物を熱硬化させる温度は、80℃～180℃の範囲内が好ましい。80℃程度以上になると、急激にヒドロシリル化反応が進行し、短い時間で硬化させることができる。

【0086】本発明の導電性組成物は、導電性ゴムローラーを製造する材料として好適であり、具体的には、例えば、帯電ローラー、現像ローラー、転写ローラー、給紙ローラー、クリーニングローラー、定着用の加圧ローラー等に好適である。

*【0087】上記導電性ゴムローラーの製造方法は、特に限定されず、従来公知の各種ローラーの成形方法を用いることができる。例えば、中心にSUS製の金属製シャフトを設置した金型に、上記の硬化性導電性組成物を押出成形、プレス成形、射出成形、反応射出成形（RIM）、液状射出成形（LIMS）、注型成形などの各種成形法により成形し、適切な温度および時間で加熱硬化させてシャフトのまわりに導電性弾性層を成形する。この場合、前記硬化性導電性組成物は、半硬化させた後に、別途後硬化させるプロセスを設けて完全硬化させてもよい。さらに必要に応じて、前記導電性弾性層の外側に単数または複数の層を設けてもよい。例えば、前記導電性弾性層の上から、表面層形成用樹脂をスプレー塗布またはディップ塗布することにより、所定の厚みに塗布し、所定の温度で乾燥および硬化させるなどして表面層を設けることができる。

【0088】上記導電性ゴムローラーにおけるローラー抵抗は、所望のローラーの性能に応じて適宜選択される。ローラー抵抗が10⁷～10¹¹Ωの範囲のものは例えば、転写ローラーとして、ローラー抵抗が10³～10⁹Ωの範囲のものは例えば現像ローラーとして、そしてローラー抵抗が10³～10⁹Ωの範囲のものは例えば帯電ローラーとしての用途に使用可能である。

【0089】なお、ローラー抵抗は、上記硬化性導電性組成物における（C）成分である導電性付与物質の配合量により、目的とする範囲に調整することができる。

【0090】ここで、ローラー抵抗とは、ローラーを金属プレートに水平に当てて、ローラーの導電性シャフトの両端部の各々に500gの荷重を金属プレート方向に加え、シャフトと金属プレート間に直流電圧100ボルトを印加して測定される電気抵抗値をいう。

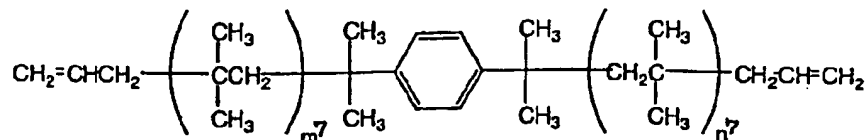
【0091】

【実施例】以下の実施例に基づき本発明をさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されない。

【0092】（実施例1）（A）成分として、アリル末端ポリイソブチレンポリマー（鐘淵化学工業製、EP400A）を使用した。その構造式を以下に示し、その分析値を表1に示す。

【0093】

*40 【化5】



【0094】（ここで、m'およびn'は、整数である。）

【0095】

【表1】

| 分析項目 | 測定方法 | 測定値 |
|--------------|--------------------|-------|
| 数平均分子量 (Mn) | GPC | 10400 |
| 重量平均分子量 (Mw) | GPC | 12100 |
| 分散度 | GPC | 1.2 |
| 末端官能基数 | ¹ H-NMR | 2.0 |

注1) GPC測定値はポリスチレン換算

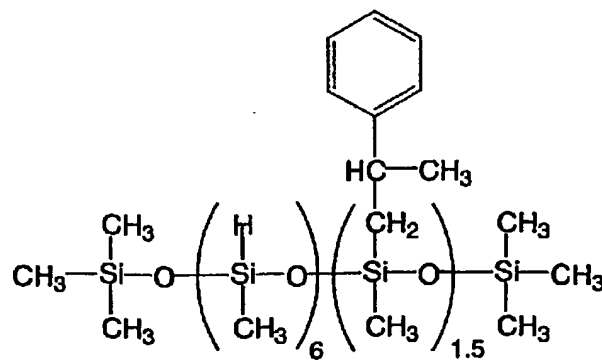
注2) ¹H-NMR測定による末端官能基数は、開始剤残基に
対する末端官能基数を示す。

【0096】まず、(A)成分100重量部に対して、
(C)成分としてカーボンブラック（旭カーボン社製
#35）20重量部、(E)成分として飽和炭化水素系
プロセスオイル（出光興産製 PW-380）50重量
部、および酸化防止剤としてMARK AO-50（旭
電化製）1重量部を混合し、ロールにて3回混練した。*

*ついで、この混合物に、(B)成分として、以下の構造
を有する化合物Bを、(A)成分100重量部に対し
5.3重量部混合した。

【0097】

【化6】



【0098】更に、(D)成分としてビス（1，3-ジ
ビニル-1，1，3，3-テトラメチルジシロキサン）
白金錯体触媒（ $17.9 \times 10^{-5} \text{ mmol} / \mu\text{l}$ 、キシ
レン溶液）を、(A)成分のアルケニル基の量のモル数
に対して、白金が 5×10^{-4} 当量となる量で添加した。
次いで、保存安定性改良剤として2-フェニル-3-ブ
チン-2-オールを、白金に対し300モル当量となる
量を秤量し、均一に混合した。この混合物に、真空脱泡
攪拌装置（シーテック（株）製）で15分間脱泡を行っ
た。この混合物を、テフロンシートを敷いたアルミの金
型枠に充填した後、熱風乾燥機中で150℃、30分間
加熱し、評価用のシート状硬化物を得た。得られたシー
ト状硬化物の硬度および体積抵抗率を温度23℃、湿度
65±5%の条件下で測定した。配合表および結果を表
2に示す。また、電子写真機本体から感光体を取り出
し、この感光体に得られたシート状硬化物を押し当てた
状態で温度50℃、湿度90%の条件下で7日間放置し
た。この後、感光体を電子写真機本体に戻し、黒ベタお
よびハーフトーン画像を印刷し、画像が良好なものを
○、画像に何らかの汚れが見られるものを×と評価し
た。この結果を表2に示した。

【0099】（実施例2）(E)成分を飽和炭化水素系
プロセスオイルPW-90（出光興産製）に変更した以
外は、実施例1と同様に、シート状硬化物を得た。配合
表および、評価の結果を表2に示す。

【0100】（実施例3）(E)成分を飽和炭化水素系
プロセスオイルPAO5006（出光石油化学製）に変
更した以外は、実施例1と同様に、シート状硬化物を得
た。配合表および、各種評価の結果を表2に示す。

【0101】（比較例1）(E)成分を添加しなかった
以外は、実施例1と同様に、シート状硬化物を得た。得
られたシート状硬化物の硬度および体積抵抗率を温度2
3℃、湿度65±5%の条件下で測定した。配合表およ
び結果を表2に示す。

【0102】

【表2】

| | | 実施例 1 | 実施例 2 | 実施例 3 | 比較例 1 |
|------------|---------------------|-------|-------------------|-------------------|-------------------|
| (A) 成分 | 化合物 A | g | 100 | 100 | 100 |
| (B) 成分 | 化合物 B 1 | g | 5.3 | 5.3 | 5.3 |
| (C) 成分 | #35 | g | 20 | 20 | 14 |
| (D) 成分 | PIC ニンジン 錯体 | μL | 57 | 57 | 57 |
| (E) 成分 | PW-380 | g | 50 | | |
| | PW-90 | g | 50 | | |
| | PA0-5006 | g | | 50 | |
| 保存安定性改良剤 | 2-7xニル-3-7'ニン-2-オ-ル | g | 0.4 | 0.4 | 0.4 |
| 酸化防止剤 | MARK AO-50 | g | 1 | 1 | 1 |
| 硬度 (JIS-A) | | | 14 | 13 | 28 |
| 体積抵抗率 | | Ωcm | 4.1×10^8 | 1.5×10^8 | 5.7×10^7 |
| 感光体汚染試験 | | | ○ | ○ | 未実施 |

*【0103】

【発明の効果】本発明によれば、アルケニル基を有するポリイソブチレン系ポリマー、ならびに導電性付与物質を含む、ヒドロシリル化付加反応型硬化系導電性組成物に、貯蔵安定性改良剤として脂肪族不飽和結合を含む化合物を組成物に添加することにより、低硬度の導電性ローラー用の導電性組成物が得られる。

【0104】本発明の導電性組成物を用いれば、電子写真機等の有する感光体の汚染による印刷像への影響のない低硬度な導電性ゴムローラーが提供される。

20

30

*

フロントページの続き

(51)Int.Cl.⁷

識別記号

F I

テーマコード (参考)

C 08 K 3/04
5/00C 08 K 3/04
5/003 F 049
4 F 071C 08 L 83/05
91/00C 08 L 83/05
91/004 J 002
5 G 301G 03 G 15/02
15/08
15/161 0 1
5 0 1
1 0 3G 03 G 15/02
15/08
15/161 0 1
5 0 1 D
1 0 3

15/20 1 0 3
 21/10
 H 0 1 B 1/24

15/20 1 0 3
 H 0 1 B 1/24 Z
 G 0 3 G 21/00 3 1 2

F ターム(参考) 2H003 CC05
 2H032 BA08 BA13
 2H033 BB29
 2H034 BC03 BC04
 2H077 AC04 AD06 AD14 AE04 FA22
 FA25
 3F049 CA13 LA02 LA05 LA07 LB02
 LB03
 4F071 AA21 AA67 AA71 AA78 AB03
 AE03 AE15 AF25Y AF37Y
 BA02 BB01 BB04 BB05 BB06
 BC06
 4J002 AE05Y BB18W BB20W CH04Z
 CH05Z CM04Z CP04X DA036
 DA066 DA117 DD077 DE046
 DE197 EF006 EN136 EV186
 EV236 EW007 EW046 FD010
 FD02Y FD030 FD11Z FD116
 FD157 FD340 GM00
 5G301 DA18 DA42 DD08 DD10